

DT05 Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

DOCKET NO.: 260296US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Tadashi HATANAKA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/04954

INTERNATIONAL FILING DATE: April 18, 2003

FOR: POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN

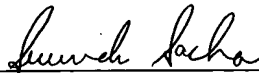
**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

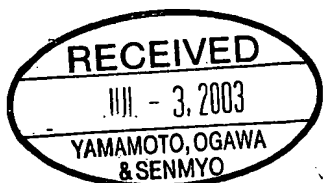
<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-115566	18 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/04954. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)



## PATENT COOPERATION TREATY

Rec'd PCT/PTO

15 OCT 2003

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SENNMYO, Kenji  
Torimoto Kogyo Bldg.  
38, Kanda-Higashimatsushitacho  
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042  
Japan

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 12 June 2003 (12.06.03)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference NC-268	
International application No. PCT/JP03/04954	International filing date (day/month/year) 18 April 2003 (18.04.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 18 April 2002 (18.04.02)
Applicant NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
18 April 2002 (18.04.02)	2002-115566	JP	05 June 2003 (05.06.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer

Farid ABOU

Telephone No. (41-22) 338 8169

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004

PCT/JP03/04954

09.05.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-115566

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-115566 ]

出 願 人

Applicant(s):

日産化学工業株式会社

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

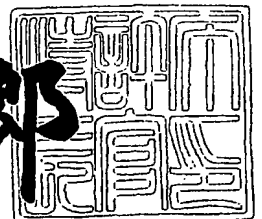
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3023509

【書類名】 特許願

【整理番号】 4372000

【提出日】 平成14年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/033

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会  
社 電子材料研究所内

    【氏名】 畑中 真

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会  
社 電子材料研究所内

    【氏名】 仁平 貴康

【特許出願人】

    【識別番号】 000003986

    【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

    【代表者】 藤本 修一郎

    【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005212

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物およびパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂と、1, 2-キノンジアジド化合物と、2 個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物と、界面活性剤とを含有し、アルカリ可溶性樹脂が、カルボキシル基含有アクリルモノマーと水酸基含有アクリルモノマーと N-置換マレイミドとを含むモノマーの共重合体であることを特徴とする、ポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 アルカリ可溶性樹脂の数平均分子量が 2 0 0 0 以上 1 0 0 0 0 未満である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 界面活性剤がフッ素系界面活性剤である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1 乃至請求項 3 に記載のポジ型感光性樹脂組成物のポストバーク条件を変えることにより、半円形または台形の任意の断面を持つパターン形状を得る、パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はポジ型感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは液晶表示素子（LCD）に用いられる薄膜トランジスタ（TFT）の層間絶縁膜、カラーフィルターの保護膜、平坦化膜、反射型ディスプレイの反射板として用いられる Al 下の凹凸膜、マイクロレンズ材料、有機 EL 素子の絶縁膜等を形成する材料として好適なポジ型感光性樹脂組成物およびそのパターンの形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、液晶表示素子、有機 EL 素子等のディスプレイ材料においては電極保護膜、平坦化膜、絶縁膜等が設けられている。これらの材料にはアクリル樹脂、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂などが用いられている。これらの保護膜、平坦化膜、絶縁膜を形成する際には、フォトリソグラフィ法を用いることで必要と

するパターン形状を形成している。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、これまで露光現像に際し、十分な感度を維持しつつ、ポストバーク後に得られる膜の耐熱性、透明性、密着性を維持することは困難であった。また、一般的にアルカリ可溶性アクリル樹脂を用いた感光性樹脂は透明性が高く高感度であるものの耐熱性が低く、さらにはフォトレジストの現像に用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量%水溶液を希釈せずに用いた現像は困難であった。

【 0 0 0 4 】

一方で、一般的な熱硬化型感光性アクリル樹脂ではベースとなるポリマーのガラス転移温度が低く、架橋前にリフローが ocorrência パターン形状は半円形のパターンに限定される。また、台形のパターンを得るためには架橋速度をリフロー速度より上げる必要があり、不飽和カルボン酸とエポキシ基含有不飽和化合物を共重合させたポリマーを用いることで熱架橋性を上げるなどして、リフロー前の架橋で台形のパターン形状を得ることができるが、樹脂組成物の保存安定性が悪いなどの問題があった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであって、フォトレジスト工程で一般的に用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量%水溶液を用いた現像が可能であり、感度が高く、かつ解像度に優れた感光特性を有し、しかも耐熱性、平坦化性、透明性、低吸水性などの諸特性に優れるポジ型感光性樹脂組成物に関する。さらには、ポストバーク条件により硬化後のパターン形状を半円形または台形の任意の断面を持つパターン形成が可能であるポジ型感光性樹脂組成物およびパターン形成方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、本発明を見出すに至った。すなわち本発明は、アルカリ可溶性樹脂と、1,2-キノンジアジド化

合物と、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物と、界面活性剤とを含有し、アルカリ可溶性樹脂が、カルボキシル基含有アクリルモノマーと水酸基含有アクリルモノマーとN-置換マレイミドとを含むモノマーの共重合体である、ポジ型感光性樹脂組成物によって達成される。さらには、このポジ型感光性樹脂組成物のポストバーク条件を変えることにより、半円形または台形の任意の断面を持つパターン形状を得ることができる。

## 【0007】

以下、本発明の感光性樹脂組成物について具体的に説明する。

## 【0008】

## ＜アルカリ可溶性樹脂＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有されるアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基含有アクリルモノマーと水酸基含有アクリルモノマーとN-置換マレイミドとを含むモノマーの共重合体（以下、本発明に含有される共重合体と表記する）である。

## 【0009】

本発明に含有される共重合体を構成するカルボキシル基含有アクリルモノマーは特に限定されないが、具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有アクリルモノマーは単独でも2種以上で併用してもよい。

## 【0010】

本発明に含有される共重合体におけるカルボキシル基含有アクリルモノマーの比率は、好ましくは5～30モル%、より好ましくは5～25モル%、最も好ましくは5～20モル%である。カルボキシル基含有アクリルモノマーが5モル%未満の場合には、共重合体のアルカリ溶解性が不足し、30モル%よりも多いと解像度が低下する。また、カルボキシル基含有アクリルモノマーが多い場合には、本発明のポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性が悪くなる場合がある。

## 【0011】

本発明に含有される共重合体を構成する水酸基含有アクリルモノマーは特に限定されないが、具体例としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロ

キシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどが挙げられる。これらの水酸基含有アクリルモノマーは単独でも2種以上で併用してもよい。

#### 【0012】

本発明に含有される共重合体における水酸基含有アクリルモノマーの比率は、好ましくは5～50モル%、より好ましくは10～40モル%、最も好ましいのは20～30モル%である。水酸基含有アクリルモノマーが5モル%未満の場合には、共重合体のアルカリ溶解速度が速くなり、十分なプロセスマージンが取れなくなる。また、50モル%よりも多くなると、硬化後の樹脂の吸水率が高くなる。

#### 【0013】

本発明に含有される共重合体を構成するN-置換マレイミドは特に限定されないが、具体例としてはシクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミドなどが挙げられる。透明性の観点から芳香環を有さない物が好ましく、現像性、透明性、耐熱性の点からシクロヘキシルマレイミドが最も好ましい。

#### 【0014】

本発明に含有される共重合体におけるN-置換マレイミドの比率は、好ましくは10～70モル%、より好ましくは15～50モル%、最も好ましいのは20～40モル%である。N-置換マレイミドが10モル%未満の場合は共重合体のT<sub>g</sub>が低くなり、台形のパターンを得ることが困難になり、また得られたパターンの耐熱性が低下し、70モル%よりも多いとパターン形状のコントロールが困難となる。

#### 【0015】

本発明に含有される共重合体は、カルボキシル基含有アクリルモノマー、水酸基含有アクリルモノマー、N-置換マレイミドに、さらに他のアクリルモノマーを加えた共重合体であっても良い。共重合可能なその他アクリルモノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチ

ル（メタ）アクリレート、などの（メタ）アクリル酸エステル類、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、などのフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、などの不飽和アミド類などが挙げられる。これらのうち、共重合体の収率を高める点から、（メタ）アクリル酸エステル類が好ましい。これら共重合可能なアクリルモノマーは単独でも2種以上の併用であってもよい。

## 【0016】

本発明に含有される共重合体におけるその他アクリルモノマーの比率は0～80モル%が好ましく、80モル%よりも多くなると相対的に他の成分が減るため本発明の効果を十分に得ることが困難になる。その他の共重合可能なアクリルモノマーは、アクリル可溶性樹脂の溶解性、疎水性などの調整、および分子量を制御する目的で導入することができる。

## 【0017】

以上のように、本発明に含有される共重合体を構成する各モノマーの最も好ましい比率の例は、カルボキシル基含有アクリルモノマーが5～20モル%、水酸基含有アクリルモノマーが20～30モル%、N-置換マレイミドが20～40モル%、その他アクリルモノマーが10～55モル%である。

## 【0018】

本発明に含有される共重合体を得る方法は特には限定されない。一般的には前記したモノマーを重合溶媒中でラジカル重合することにより製造される。また、必要に応じて、モノマーの官能基を保護した状態でこれらを重合し、その後、脱保護処理を行ってもよい。

## 【0019】

共重合体を製造するために用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶

媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエステル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等の  
 (ジ) グリコールジアルキルエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等の  
 (ジ) グリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルピトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエステル類、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類を挙げることができる。これらの重合溶媒は単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0020】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有されるアルカリ可溶性樹脂の分子量は、ポリスチレン換算数平均分子量で、1,000~200,000、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは2,000以上10,000未満のものである。数平均分子量が1,000未満の場合には、得られるパターンの形状が不良なものとなったり、パターンの残膜率が低下したり、パターンの耐熱性が低下したりする傾向が見られる。一方、数平均分子量が200,000を超える場合には、感光性樹脂組成物の塗布性が不良なものとなったり、現像性が低下したり、また、得られるパターンの形状が不良なものとなったりする場合がある。また、数平均分子量が10,000以上の場合には、50  $\mu$ m以下のパターン間に残膜が存在し解像度が低下する場合がある。

## 【0021】

## ＜1,2-キノンジアジド化合物＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される1,2-キノンジアジド化合物としては、水酸基またはアミノ基のどちらか一方か、水酸基およびアミノ基の両方を有する化合物の、水酸基、アミノ基の20～100%が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化またはアミド化された化合物を用いることができる。

## 【0022】

前記水酸基を有する化合物としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、4,4-イソプロピリデンジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4,4-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノール、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,5-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジルメチルなどのフェノール化合物、エタノール、2-プロパノール、4-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、2-ブトキシプロパノール、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの脂肪族アルコール類を挙げることができる。

## 【0023】

また前記アミノ基を有する化合物としては、アニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、4-アミノジフェニルメタン、4-アミノジフェニル、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジア

ミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのアニリン類、アミノシクロヘキサンを挙げることができる。

## 【0024】

さらに、水酸基とアミノ基の両方を有する化合物としては、例えばo-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4-アミノレゾルシノール、2, 3-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、4, 4'-ジアミノ-4''-ヒドロキシトリフェニルメタン、4-アミノ-4', 4''-ジヒドロキシトリフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのアミノフェノール類、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノシクロヘキサノールなどのアルカノールアミン類を挙げることができる。

## 【0025】

これらの、1, 2-キノンジアジド化合物のうち、露光部と未露光部の現像溶解度差のバランスからは、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールの1, 2-キノンジアジドスルホン酸エステル化物が好ましい。

## 【0026】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における、1, 2-キノンジアジド化合物の含有量は、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~50重量部、最も好ましいのは10~30重量部である。

## 【0027】

1, 2-キノンジアジド化合物の量が、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対して5重量部未満であると、ポジ型感光性樹脂組成物の、露光部と未露光部の現像液溶解度差が小さくなって現像によるパターンニングが困難になることがあ

り、一方100重量部を超えると、短時間の露光では1,2-キノンジアジド化合物が充分に分解されず、感度が低下してしまうことがある。

【0028】

＜2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物は特に限定されないが、その具体例としては、シクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂であるエポリードGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、セロキサイド3000（ダイセル化学（株）製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるエピコート807（油化シェルエポキシ（株）製）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるエピコート152、同154（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN201、同202（以上、日本化薬（株）製）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるEOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート180S75（油化シェルエポキシ（株）製）、脂環式エポキシ樹脂であるデナコールEX-252（ナガセケムツテクス（株）製）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、エピクロン200、同400（以上、大日本インキ工業（株）製）、エピコート871、同872（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）、脂肪族ポリグリシジルエーテルであるデナコールEX-611、同EX-612、同EX-614、同EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321（ナガセケムツテクス（株）製）等を挙げることができる。また、これらの架橋性化合物は、単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0029】

これらのうち、耐熱性を向上させるという点と架橋温度によりパターン形状をコントロールするという点からシクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。

## 【0030】

上記2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物の含有量は、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対して好ましくは1～50重量部、より好ましくは1～20重量部、最も好ましいのは1～10重量部である。エポキシ基含有架橋性化合物の含有量が1重量部未満の場合には、系の架橋密度が不十分となるため、パターン形成後の耐熱性、耐溶剤性が低下し、50重量部を超える場合には、未架橋の架橋性化合物が存在し、パターン形成後の耐熱性、耐溶剤性が低下する。また、エポキシ基含有架橋性化合物の含有量が多いと、感光性樹脂組成物の保存安定性が悪くなる場合がある。

## 【0031】

## ＜界面活性剤＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される界面活性剤は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤など特に限定されないが、塗布性改善効果の高さからフッ素系界面活性剤が好ましい。

## 【0032】

フッ素系界面活性剤の具体例としては、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファツクF171、F173、R-30（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0033】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における界面活性剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対して、好ましくは0.01～2重量部、より好ま

しくは0.01～1重量部、最も好ましくは0.01～0.1重量部である。界面活性剤の含有量が2重量部よりも多くなると塗膜がムラになりやすく、0.01重量未満では、塗膜にストリエーション等が発生しやすくなる。

#### 【0034】

以上のように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含有される各成分の最も好ましい含有量の例は、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対して、1,2-キノンジアジド化合物が10～30重量部、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物が1～10重量部、界面活性剤が0.01～0.1重量部である。

#### 【0035】

##### <その他含有しても良い成分>

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像後の基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を含んでいることは勿論好ましい。このような密着促進剤の具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフエニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフエニルジメトキシシラン、フエニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。

#### 【0036】

これらの密着促進剤の使用割合は、アルカリ可溶性樹脂成分100重量部に対

して、通常、20重量部以下、好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは1～10重量部である。

## 【0037】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、その他、必要に応じて顔料、染料、保存安定剤、消泡剤などを含んでもよい。

## 【0038】

## ＜ポジ型感光性樹脂組成物＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、上記の各成分を均一に混合することによって容易に調製することができ、通常、適当な溶剤に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば、アルカリ可溶性樹脂を溶剤に溶解し、この溶液に1,2-キノンジアジド化合物、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物、界面活性剤および必要に応じて他の成分を所定の割合で混合することにより、溶液として感光性樹脂組成物を調製することができる。そのような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独または2種以上の組合せで使用される。

## 【0039】

さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンがレベリング性の向上に対して好ましい。

## 【0040】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を溶液とした時の固形分濃度は、各成分が均一に溶解している限りは、特に限定されない。通常は加工面の容易さから、1～50重量%の範囲で使用するのが一般的である。また、上記のように調製されたポジ型感光性樹脂組成物溶液は、孔径が0.5  $\mu$ m程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することが好ましい。このように調製されたポジ型感光性樹脂組成物の溶液は、室温で長期間の貯蔵安定性にも優れる。

## 【0041】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物の溶液は、ガラス基板、シリコンウェハー、酸化膜、窒化膜などの基材上に回転塗布した後、80～130℃で30秒～600秒予備乾燥して塗膜を形成することができる。

## 【0042】

上記の塗膜上に所定のパターンを有するマスクを装着し、光を照射し、アルカリ現像液で現像することにより、露光部が洗い出されて端面のシャープなレリーフパターンが得られる。この際使用される現像液はアルカリ水溶液であればどのようなものでもよく、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液を例として挙げることができる。

## 【0043】

前記アルカリ現像液は10重量%以下の水溶液であることが一般的で、好ましくは0.5～3.0重量%の水溶液などが用いられる。本発明の感光性樹脂組成物はフォトレジストで一般的に使用される水酸化テトラエチルアンモニウム2.38重量%水溶液で膨潤などの問題なく現像することができる。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれ

ぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部の範囲で配合する。

#### 【0044】

現像時間は、通常15～180秒間である。また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を20～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状塗膜が形成される。その後このパターン状塗膜に、高圧水銀灯などによる光を全面照射し、パターン状塗膜中に残存する1,2-キノンジアジド化合物を完全に分解させる。続いて、ホットプレート、オーブンなどにより、ポストバークをすることによって、耐熱性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐薬品性に優れ、良好なレリーフパターンを有する塗膜を得ることができる。ポストバークは、例えば温度140～250℃で、ホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間処理すればよい。

#### 【0045】

＜半円形または台形の任意の断面を持つパターン形状を得る方法＞

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ポストバーク条件を変えることにより、半円形または台形の任意の断面を持つパターン形状を得ることができる。

半円形の断面を持つパターンを得るためには、比較的高温で加熱する1段階のポストバークをすればよい。その温度としては、170～250℃、好ましくは190～220℃である。

#### 【0046】

一方、台形の断面を持つパターンを得るためには、まず比較的低温で10～30分加熱し、その後比較的高温で加熱する2段階のポストバークをすればよい。1段階目の温度としては120～160℃、好ましくは130～150℃であり、2段階目の温度としては170～250℃、好ましくは190～250℃である。

#### 【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0047】

## 〈実施例1〉

## 〔組成物の各成分〕

アルカリ可溶性樹脂：モノマーとしてメタクリル酸13.5モル%、N-シクロヘキシルマレイミド35.3モル%、メタクリル酸ヒドロキシエチル25.5モル%およびメタクリル酸メチル25.7モル%からなる共重合体（数平均分子量4100（ポリスチレン換算））

1,2-キノンジアジド化合物：4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール1molと1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライド2molとの縮合反応によって合成される感光剤（東洋合成工業（株）製、P-200）

2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物：4官能のシクロヘキセンオキサイド構造を有するGT-401（ダイセル化学工業株式会社製）

界面活性剤：フッ素系であるメガファックR-30（大日本インキ化学製）

## 【0048】

## 〔ポジ型感光性樹脂組成物の調製〕

アルカリ可溶性樹脂を22gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート78gに溶解し、これに1,2-キノンジアジド化合物6.6g、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物1g、界面活性剤0.01g、さらに密着助剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1gを添加後、室温で1時間攪拌することにより、本発明のポジ型感光性樹脂組成物である組成物溶液（1）を調製した。組成物溶液（1）の粘度は13.9mPa・sであり、室温で3ヶ月放置後も粘度の変化は見られなかった。

## 【0049】

## 〔硬化膜の吸水率評価〕

組成物溶液（1）を酸化シリコン付ガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、120℃で90秒ホットプレート上でプリバークして膜厚1.7 $\mu$ mの塗膜を形成した。得られた塗膜全面に420nmにおける光強度が9mW/c

$\text{m}^2$  の紫外線を30秒間 ( $270 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) 照射した。紫外線照射後の塗膜を200℃で15分間加熱することによりポストバークを行い、膜厚1.5  $\mu\text{m}$  の硬化膜を形成した。こうして形成された硬化膜を光学顕微鏡により観察したところ、ストリエーションの発生等の異常は見られなかった。

## 【0050】

この硬化膜を23℃湿度50%中に24時間放置した際の吸水率、および2時間煮沸した際の吸水率をマックスサイエンス製熱重量分析装置TG-DTAで120℃まで昇温して測定したところ、23℃湿度50%24時間の吸水率は1.6%、2時間煮沸の吸水率は1.7%であった。

## 【0051】

## 〔硬化膜の耐熱性評価〕

前記と同様に作製した硬化膜を基板から削り取りTG-DTA測定により耐熱性の評価をした。その結果、熱分解開始温度は270℃、5%重量減少温度は330℃であった。また、ガラス転移温度は200℃以上であった。

## 【0052】

## 〔硬化膜の透明性評価〕

酸化シリコン付ガラス基板の代わりに石英基板を用い、前記と同様に硬化膜を得た。この硬化膜を分光光度計を用いて200-800 nmの波長で測定したところ、400 nmでの透過率は96%であった。

## 【0053】

## 〔感光特性の評価〕

組成物溶液(1)を酸化シリコン付ガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、120℃で90秒ホットプレート上でプリバークして膜厚1.7  $\mu\text{m}$  の塗膜を形成した。この塗膜にテストマスクを通してキャノン製紫外線照射装置PLA-501により、420 nmにおける光強度が9  $\text{mW} / \text{cm}^2$  の紫外線を10秒間 ( $90 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) 照射した。次いで、23℃の2.38% TMAH水溶液(東京応化(株)製、NMD-3)に45秒間浸漬して、現像を行った後、超純水で20秒間の流水洗浄を行いポジ型のパターンを形成させた。

## 【0054】

現像後の未露光部の膜厚は約  $1.7 \mu\text{m}$  で膜減りは全く見られなかった。パターン解像度は、ライン／スペースで  $3 \mu\text{m}$  までパターン剥離なく形成された。その後、全面に  $420 \text{ nm}$  における光強度が  $9 \text{ mW} / \text{cm}^2$  の紫外線を  $30$  秒間 ( $270 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) 照射し、 $200^\circ\text{C}$  で  $15$  分間のポストバークを行い、膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  のパターンが得られた。このパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて評価したところ、図 1 に示すような半円形のパターンであった。

【0055】

〔感度の評価〕

上記のパターン形成において、現像前の紫外線の照射量を  $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  ずつ変えて紫外線照射処理を行い、露光部が現像液に完全に溶解するために必要な最小の紫外線照射量を測定したところ、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の照射で完全に溶解した。

【0056】

＜実施例 2＞

実施例 1 の感光特性評価において、 $200^\circ\text{C}$  で  $15$  分間の 1 段階ポストバークに変えて、 $140^\circ\text{C}$   $15$  分ホットプレートで加熱した後、 $200^\circ\text{C}$  で  $15$  分間加熱する 2 段階ポストバークを行った。その結果、得られたパターンの断面形状は図 2 に示すような台形のパターンであった。

【0057】

＜実施例 3＞

アルカリ可溶性樹脂として、メタクリル酸 9 モル%、N-シクロヘキシルマレイミド 32.8 モル%、メタクリル酸ヒドロキシエチル 25.4 モル%およびメタクリル酸メチル 32.8 モル%からなる共重合体（数平均分子量 3900（ポリスチレン換算））を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製し、本発明のポジ型感光性樹脂組成物である組成物溶液（2）を得た。組成物溶液（2）の粘度は  $13.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  であり、室温で 3 ヶ月放置後も粘度の変化は見られなかった。

【0058】

この組成物溶液（2）を用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、

硬化膜にストリエーションの発生等の異常は見られず、400nmでの透過率は96%、5%重量減少温度は330℃であり、ガラス転移温度は200℃以上であった。

## 【0059】

また、感光特性の評価では、現像後の未露光部の膜減りは全く見られず、パターン解像度は、ライン/スペースで3μmまでパターン剥離なく形成され、パターン断面の形状は半円形であった。感度は50mJ/cm<sup>2</sup>であった。

## 【0060】

## 〈実施例4〉

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのかわりにシクロヘキサノンを用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明のポジ型感光性組成物である組成物溶液(3)を得た。組成物溶液(3)の粘度は13.9mPa・sであり、室温で3ヶ月放置後も粘度の変化は見られなかった。

## 【0061】

この組成物溶液(3)を用いて、実施例1と同様に評価を行った。その結果、硬化膜にストリエーションの発生等の異常は見られず、400nmでの透過率は96%、5%重量減少温度は330℃であり、ガラス転移温度は200℃以上であった。

## 【0062】

また、感光特性の評価では、現像後の未露光部の膜減りは全く見られず、パターン解像度は、ライン/スペースで3μmまでパターン剥離なく形成され、パターン断面の形状は半円形であった。感度は50mJ/cm<sup>2</sup>であった。

## 【0063】

## 〈比較例1〉

アルカリ可溶性樹脂として、メタクリル酸13.5モル%、メタクリル酸ヒドロキシエチル25.5モル%およびメタクリル酸メチル61モル%からなる共重合体(数平均分子量4100(ポリスチレン換算))を用いたこと以外は実施例1と同様に調製し、組成物溶液(4)を得た。

## 【0064】

この組成物溶液（４）を用いて、実施例１と同様に評価を行った。その結果、硬化膜にストリエーションの発生等の異常は見られず、400nmでの透過率は96%であったが、5%重量減少温度は290℃であり、耐熱性に劣るものであった。

【0065】

また、感光特性の評価では、現像後の未露光部の膜減りは全く見られず、パターン解像度は、ライン／スペースで3μmまでパターン剥離なく形成され、パターン断面の形状は半円形であった。感度は50mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0066】

＜比較例２＞

比較例１において、実施例２と同様に200℃で15分間の1段階ポストバークに変えて、140℃15分ホットプレートで加熱した後、200℃で15分間加熱する2段階ポストバークを行ったが、得られたパターンの断面形状は半円形であり、図２に示すような台形のパターンは得られなかった。

【0067】

＜比較例３＞

実施例１においてアルカリ可溶性樹脂の数平均分子量が10,000のものを使用した以外は実施例１と同様に調製し、組成物溶液（５）を得た。

【0068】

この組成物溶液（５）を用いて、実施例１と同様に評価を行った。その結果、硬化膜にストリエーションの発生等の異常は見られず、400nmでの透過率は96%、5%重量減少温度は330℃であり、ガラス転移温度は200℃以上であった。

【0069】

また、感光特性の評価では、現像後の未露光部の膜減りは全く見られなかったが、ライン／スペースで50μm以下のパターン間に現像後残膜があり、現像時間を延ばしてもこの現象は解消されなかった。パターン断面の形状は半円形であった。

【0070】

## 〈比較例 4〉

実施例 1 において界面活性剤を添加せずに、組成物溶液 (6) を得た。この組成物溶液 (6) を用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。その結果、硬化膜にストリエーションが発生し、正常な膜が得られなかった。

【 0 0 7 1 】

## 【発明の効果】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度、高解像度のポジ型感光特性を有し、しかもアルカリ水溶液によるエッチングが容易であり、所定パターンを有するマスクを用いて露光することにより、微細形状かつ寸法精度の高いレリーフパターンを有する塗膜を容易に得ることができる。

【 0 0 7 2 】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度で水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量%水溶液を用いて現像可能で、しかもポストバーク条件により半円形または台形の断面を持つ任意のパターン形状を形成することができる。さらにパターン形成後の硬化処理により透明性、耐熱性、平坦化性、低吸水性などの特性に優れたパターンを容易に形成することができる。

【 0 0 7 3 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、LCD に用いられる TFT の層間絶縁膜、カラーフィルターの保護、平坦化膜、反射型ディスプレイの反射板として用いられる Al 下の凹凸膜、マイクロレンズ材料、有機 EL 素子の絶縁膜等を形成する材料として好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】断面が半円形のパターンを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 2】断面が台形のパターンを示す走査型電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトレジスト工程で一般的に用いられる水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 重量%水溶液を用いた現像が可能であり、感度が高く、かつ解像度に優れた感光特性を有し、しかも耐熱性、平坦化性、透明性、低吸水性などの諸特性に優れるポジ型感光性樹脂組成物および、硬化後に半円形または台形の任意の断面を持つパターン形成方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、カルボキシル基含有アクリルモノマーと水酸基含有アクリルモノマーと N-置換マレイミドとを含むモノマーの共重合体であるアルカリ可溶性樹脂と、1,2-キノンジアジド化合物と、2個以上のエポキシ基を含有する架橋性化合物と、界面活性剤とを含有するポジ型感光性樹脂組成物によって達成される。さらには、このポジ型感光性樹脂組成物のポストバーク条件を変えることにより、半円形または台形の任意の断面を持つパターン形状を得ることができる。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003986]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名 日産化学工業株式会社